PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-093935
(43)Date of publication of application : 04.04.2000

---

(51)Int.Cl.
B09C 1/02
B09C 1/08
B09B 3/00

---

(21)Application number : 11-230954
(22)Date of filing : 17.08.1999

(71)Applicant : KEITH E FORESTER
(72)Inventor : KEITH E FORESTER

---

(30)Priority

Priority number	Priority date	Priority country
98 135630	17.08.1998	US
99 285527	02.04.1999	US

---

(54) METHOD FOR TREATMENT OF SOLID WASTE SUBSTANCE IN ORDER TO REDUCE WATER ELUVIATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for decreasing eluviation of heavy metals, especially lead, As and Cd in solid waste substance contaminated by heavy metals and can be classified as nonhazardous substances in the case where tested in a natural or simulated water eluviating condition.

SOLUTION: A method is provided for manufacture of nonhazardous reduced heavy metals to be eluviated from solid waste substance or material containing the heavy metals when tested in a water eluviation test including that the solid waste substance or material is brought in contact with a phosphate having arsenic and/or cadmium existing therein and derived naturally, and a precipitant of arsenic and/or cadmium under conditions wherein heavy metals and arsenic and/or cadmium which exist in the phosphate, when the water eluviation test is carried out for the waste substance or material, are precipitated as a product more difficult to be dissolved than heavy metals, arsenic and/or cadmium which originally exist in the waste substance and the phosphate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	20.11.2000
[Date of sending the examiner's decision of	14.02.2003

AQ

rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-04321
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	17.03.2003
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報 (A)　(11)特許出願公開番号
特開2000－93935
（P2000－93935A）
(43)公開日　平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	F I	テーマコード（参考）
B09C 1/02		B09B 3/00	304K
1/08			ZAB
B09B 3/00	ZAB		

審査請求　未請求　請求項の数10　OL　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願平11－230954
(22)出願日　平成11年8月17日(1999.8.17)
(31)優先権主張番号　０９／１３５．６３０
(32)優先日　平成10年8月17日(1998.8.17)
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）
(31)優先権主張番号　０９／２８５．５２７
(32)優先日　平成11年4月2日(1999.4.2)
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）

(71)出願人　599008584
キース　イー．フォレスター
アメリカ合衆国　ニュー　ハンプシャー　03843－2008　ハンプトン，ピー．オー．ボックス　2008
(72)発明者　キース　イー．フォレスター
アメリカ合衆国　ニュー　ハンプシャー　03843－2008　ハンプトン，ピー．オー．ボックス　2008
(74)代理人　100095832
弁理士　細田　芳徳

(54)【発明の名称】　水溶脱性を低減させるための固体廃棄物の処理方法

(57)【要約】
【課題】自然の又は模擬水溶脱条件下で試験した場合に廃棄物が重金属を溶脱せず，非有害物として分類され得るように、重金属で汚染された固体廃棄物における重金属，特に鉛、AsおよびCdの溶脱を減少させる方法を提供すること。

【解決手段】フォスフェートに存在している重金属と砒素および／またはカドミウムが、廃棄物または材料について水溶脱試験をしたときに元々廃棄物およびフォスフェートにある重金属、砒素および／またはカドミウムよりも溶解しがたい生成物に沈澱する条件下で、固体廃棄物または材料を，それに存在しており天然に由来の砒素および／またはカドミウムを有するフォスフェートと砒素および／またはカドミウムの沈澱剤に接触させることを含む、水溶脱試験下で試験をしたときに重金属を含む固体廃棄物または材料から溶脱する，有害でなく，還元された重金属の製造方法。

AM

【特許請求の範囲】

【請求項１】　フォスフェートに存在している重金属と砒素および／またはカドミウムが、廃棄物または材料について水溶脱試験をしたときに元々廃棄物およびフォスフェートにある重金属、砒素および／またはカドミウムよりも溶解しがたい生成物に沈澱する条件下で．固体廃棄物または材料を、それに存在しており天然に由来の砒素および／またはカドミウムを有するフォスフェートと砒素および／またはカドミウムの沈澱剤に接触させることを含む、水溶脱試験下で試験をしたときに重金属を含む固体廃棄物または材料から溶脱する．有害でなく、還元された重金属の製造方法。

【請求項２】　フォスフェートが、三重過リン酸石灰、過リン酸塩、リン酸、リン灰土、廃棄リン酸、グリーンリン酸、琥珀リン酸、およびアルミニウムの仕上作業から得られる共生成物であるリン酸と硫酸の混合物からなる群より選ばれる請求項１記載の方法。

【請求項３】　水溶脱試験が、日本．スイス、ドイツおよびＡＮＳＩ１６．１水溶脱試験である請求項１記載の方法。

【請求項４】　砒素および／またはカドミウムの沈澱剤が．硫酸第二鉄．硫化鉄．ポリフェリックサルフェート．ポリフェリックスルフィドおよびポルトランドセメントからなる群より選ばれる請求項１記載の方法。

【請求項５】　フォスフェートと砒素および／またはカドミウム沈澱剤を別々に．同時に、順にまたは断続的に廃棄物または材料に添加する請求項１記載の方法。

【請求項６】　重金属含有廃棄物が．廃棄物の堆積物に含まれている請求項１記載の方法。

【請求項７】　噴霧、すき込み、混合または塗布により．フォスフェートおよび／または沈澱剤を重金属含有廃棄物または材料と接触させる請求項１記載の方法。

【請求項８】　廃棄物が土壌である請求項１記載の方法。

【請求項９】　廃棄物または材料について水溶脱試験をしたときに元々廃棄物にある重金属よりも溶解しがたい生成物に重金属が沈澱する条件下で．固体廃棄物または材料を、本質的に重金属（例えば、砒素および／またはカドミウム）がないフォスフェートに接触させることを含む．水溶脱試験下で試験をしたときに重金属を含む固体廃棄物または材料から溶脱する、有害でなく．還元された重金属の製造方法。

【請求項１０】　フォスフェート剤が．骨質リン鉱、ジカルシウムフォスフェート．非酸化リン灰土、食用リン酸またはそれらの組合せである請求項９記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は．固体廃棄物の処理方法に関する。さらに詳しくは、水溶脱性を低減させるための固体廃棄物の処理方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】過去２０年間以上、重金属を含む有害廃棄物．特に鉛．砒素、クロム、銅、カドミウム．亜鉛などの重金属を含む有害廃棄物の潜在的な危険性は．直接的にヒトに対する、そして周囲の環境に対する危険性を低減．あるいは消滅させるために、地域団体、公衆意識およびこれまでの厳格な規制取締者のテーマであった。

【０００３】地下水への重金属、特に鉛の溶脱は．飲料水の供給および環境が汚染されるであろうという危険性から．重大な関心事である。たいていの土壌および廃棄物からの重金属の溶脱は．雨水または地表水中へのそれらの可溶化から生じており．必ずしも．アメリカ合衆国における廃棄物規制で考慮されるような、固体廃棄物のごみ処理場が溶脱する環境からの溶脱によるものではない。

【０００４】固体廃棄物は．４０Ｃ．Ｆ．Ｒ．パート２６１に従って．米国環境保護局（Ｕ．Ｓ．ＥＰＡ）により有害物として分類される。４０Ｃ．Ｆ．Ｒ．パート２６１のサブパートＤに「列挙」されていたり、あるいはパート２６１のサブパートＣで定義されているような有害廃棄物の特徴を１つ以上示す固体廃棄物は、いずれも有害物として定義されうる。これらの特徴とは．（１）可燃性、（２）腐食性、（３）反応性および（４）毒性である。４０Ｃ．Ｆ．Ｒ．パート２６１．２４（ａ）は．汚染物質のリストと．それらが関連する最大許容濃度を含んでいる。４０Ｃ．Ｆ．Ｒ．パート２６１の付録２で指定されているような毒特性溶脱法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)（ＴＣＬＰ）分析を用いて試験した際に、鉛などの汚染物質がその最大許容濃度を超えるなら．その材料は有害物として分類される。ＴＣＬＰ試験は．ともに．試験される有害廃棄物が処分されると仮定される分解ごみのごみ処理場の浸出液を模擬した抽出液である、脱イオン水であるＴＣＬＰ流体２．または水酸化ナトリウム緩衝液を有する脱イオン水であるＴＣＬＰ流体１のいずれかにおける希酢酸を用い．これにより酢酸の溶脱条件に供する。現在のところ．溶脱しうる鉛（Ｐｂ）を含有する廃棄物は．ＴＣＬＰ分析における鉛の抽出レベルが５．０ｍｇ／Ｌ（milligrams per liter）あるいはｐｐｍ（parts per millions）を超えるなら、毒特性により有害廃棄物として分類される。ＴＣＬＰ試験は．最も悪い溶脱条件、つまり活発に分解する局地的なごみ処理場の内部で、典型的にみられるであろう溶脱条件を模擬して計画される。そのようなごみ処理場は、通常．約５±０．５のｐＨを有しており．わずかに酸性である。

【０００５】さらに、Ｕ．Ｓ．ＥＰＡの土地処理規制（land disposal regulations）（ＬＤＲ）は、ＴＣＬＰ分析の結果、これらの最大許容濃度を超えて溶脱する固体廃棄物の土地処理を禁止している。土地処理規制は、これらの廃棄物を、地表水．廃棄物の堆積物、ごみ処理

場あるいは40C．F．R．パート261．10において定義されているような他の土地処理物中に置く以前に、重金属が前記した最大許容濃度を超えるレベルで固体廃棄物から溶脱しないように処理することを要求している。PbTCLPのもっとも最近のLDRレベルは、0．75ppm（parts per million）であり、Cdは0．11ppmである。

【0006】加えて、さまざまな州でも、TCLP基準を超える濃度では溶脱しないが、前記した一定の他の基準または異なった溶脱条件下で溶脱する固体廃棄物に特別な処理を要求する規制を発布している。例えば、テキサス州はTCLP分析の下で、1．5～5．0mg／Lの鉛を溶脱する固体廃棄物を非有害物であるクラス1固体廃棄物として分類する。これらの廃棄物には、TCLP結果が1．5mg／L未満である場合よりも、より費用のかかる特別な処理が必要とされる。それゆえ、固体廃棄物の処理目的は、しばしば、これらのごみ処理場溶脱条件下で試験した際に、有害物の基準である5．0mg／Lよりかなり低いTCLP溶脱結果を得ることでありうる。

【0007】米国特許第5，202，033号明細書は、固体廃棄物添加剤と、フォスフェート、カルボネートおよびサルフェートを源とする追加のpH調整剤とを組み合わせて使用する、固体廃棄物からの重金属のTCLP溶脱を低減させるインシトゥー（in situ）方法を記載している。

【0008】米国特許第5，037，479号明細書では、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、反応性炭酸カルシウムおよび反応性炭酸マグネシウムからなる群より選ばれた緩衝剤を有する固体廃棄物を、三重過リン酸石灰（TSP）、リン酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸、ホウ酸および金属鉄からなる群より選ばれたアニオンを含有する酸または塩のいずれかである添加剤と混合することにより、鉛などの溶脱しうる金属をTCLPの非許容レベルで含有する、高度な有害廃棄物を処理する方法を開示している。

【0009】米国特許第4，889，640号明細書では、固体廃棄物を、反応性炭酸カルシウム、反応性炭酸マグネシウムおよび反応性炭酸カルシウムマグネシウムからなる群より選ばれた試薬と混合することによる、鉛を含むTCLP有害廃棄物の処理から、方法および混合物を開示している。

【0010】米国特許第4，652，381号明細書では、廃水を、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウムを用いて処理し、重金属の分離を完了させることにより、硫酸、重金属などの電池機械装置の廃棄物で汚染された産業廃水を処理する方法を開示している。しかしながら、これは固体廃棄物の場合には用いられない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自然の又は模擬水溶脱条件下で試験した場合に廃棄物が重金属を溶脱せず、非有害物として分類され得るように、重金属で汚染された固体廃棄物における重金属、特に鉛、AsおよびCdの溶脱を減少させる方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、（1）フォスフェートに存在している重金属と砒素および／またはカドミウムが、廃棄物または材料について水溶脱試験をしたときに元々廃棄物およびフォスフェートにある重金属、砒素および／またはカドミウムよりも溶解しがたい生成物に沈殿する条件下で、固体廃棄物または材料を、それに存在しており天然に由来の砒素および／またはカドミウムを有するフォスフェートと砒素および／またはカドミウムの沈殿剤に接触させることを含む、水溶脱試験下で試験をしたときに重金属を含む固体廃棄物または材料から溶脱する、有害でなく、還元された重金属の製造方法、ならびに（2）廃棄物または材料について水溶脱試験をしたときに元々廃棄物にある重金属よりも溶解しがたい生成物に重金属が沈殿する条件下で、固体廃棄物または材料を、本質的に重金属（例えば、砒素および／またはカドミウム）がないフォスフェートに接触させることを含む、水溶脱試験下で試験をしたときに重金属を含む固体廃棄物または材料から溶脱する、有害でなく、還元された重金属の製造方法に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、鉛で汚染された土壌をフォスフェートを用いて処理することにより、自然条件下または模擬した水溶脱試験の下での鉛の溶脱性を、廃棄物規制により許容される程度にまで低減させることができるという、出願人の発見に基づいている。驚くべきことに、フォスフェートで処理した土壌は鉛の水溶脱試験には通過したが、土壌試料のほとんどは砒素（As）および／またはカドミウム（Cd）の同様の水溶脱試験に落ちた。AsおよびCdの水溶脱試験の不合格は、フォスフェート中に天然に由来の汚染物としてこれらの重金属が添加されていることに起因しているということが出願人により発見された。このように、天然に由来のAs、Cdなどの重金属を含有するフォスフェートを単独で使用して鉛の溶脱を低減させることは、AsおよびCdのレベルを州および／または国の環境規制により指示されている最大許容濃度以上に上げうる。そのような汚染は、これまで産業関係者には認識されておらず、したがって本明細書に記載されている解決すべき問題点およびその解決法は出願人の新規な発見である。

【0014】前記問題を考慮すると、いくつかの解決法があるが、そのうちのいくつかは経済的に耐えがたい負担となる。工業用、技術用および農業用グレードのフォスフェートは、特に大きな廃棄現場にとっては経済的に

唯一実行可能なフォスフェート源である。したがって、これらのフォスフェートの形態で自然に存在する他の重金属．特にＡｓおよびＣｄを補償する方法を提供することを本質としている。本明細書に記載された、本発明はＡｓおよびＣｄの汚染レベルによって引き起こされるかかる補償を考慮している。代わりの方法は、骨質リン鉱．ジカルシウムフォスフェート、食用リン酸．非酸化リン灰土などの．重金属を本質的に含まないフォスフェート源を用いるものである。廃棄物のＡｓおよびＣｄ汚染の問題は、食品用グレードのリン酸（ＡｓおよびＣｄを除去していない）または非酸化リン灰土（ＡｓおよびＣｄ溶脱性でない）の使用により完全に排除されるが、これらの使用コストは、特に大スケールの廃棄現場には経済的に非常に高い。

【００１５】それゆえに．本発明は．自然条件下または日本水溶脱試験．スイス逐次水溶脱試験およびＡＮＳＩ１６．１逐次脱イオン水溶脱試験などの模擬水溶脱試験下での水溶脱に供される土壌や固体を含む重金属に汚染された廃棄物または材料の処理に関する。本発明は、自然の又は模擬水溶脱条件下で試験した場合に廃棄物が重金属を溶脱せず．非有害物として分類され得るように、重金属で汚染された固体廃棄物における重金属．特に鉛．ＡｓおよびＣｄの溶脱を減少させる方法に関する。該方法は、重金属含有材料または廃棄物をフォスフェートおよび砒素またはカドミウム沈殿剤と接触させて、該材料または廃棄物について行った水溶脱試験により測定した際、ＡｓおよびＣｄを含む重金属の溶解性を前記材料または廃棄物中にもともとある重金属より低減させることを含む。好ましい態様において．フォスフェートは．三重過リン酸石灰であり、沈殿剤は、鉄源．例えば．ポリフェリックサルフェート、硫酸第二鉄．硫化鉄またはポルトランドセメントを含む。フォスフェートとＡｓおよび／またはＣｄ沈殿剤を組み合わせることによって．溶脱可能なＡｓおよびＣｄが水溶脱試験下で溶脱可能でない水不溶性沈殿物の形成を引き起こすことにより．フォスフェートに自然に存在するＡｓおよび／またはＣｄを微量に補正できる。

【００１６】他の態様において、カドミウム溶脱の減少は．フォスフェート、ＡｓまたはＣｄ沈殿剤および緩衝化化合物の組合せを用いて廃棄物または材料のｐＨを約ｐＨ９～約ｐＨ１０の間に調節することにより．増大され得る。好適な緩衝化剤は．工業の分野で公知の他のものの中でも石灰および酸化マグネシウムを含む。

【００１７】本発明は、水溶脱条件下での鉛、砒素、カドミウム、銅．亜鉛などの重金属の溶脱可能性を減少させ．従って、保管、輸送．再利用または処理のいずれかの間．水、雨水または表面溶脱条件に供された．安定化した廃棄物の安全な取り扱いを確実にし、また．最終産物の安定化を安定で安全なものとして考える。本発明は．開放された工業現場．廃棄貯蔵セル、廃棄物の堆積物．廃棄モノフィラメントなどの非埋め立て地条件下および所定の土壌．材料または廃棄物の有害性の決定のために水溶脱の模擬を意図する規制試験下での重金属の溶脱の減少に特に有用である。

【００１８】本発明は、（１）化学的および物理学的規制基準：（２）廃棄物自体の物理学的特性、例えば、粒径分布、有機含量および粘土含量：ならびに（３）金属溶脱性を減少させる廃棄物の能力および所望の規制または水溶脱レベルを考慮することにより選ばれる処理添加剤の添加および混合により水溶脱進行下での固体廃棄物の溶脱性を減少させる固体廃棄物の処理を含む。

【００１９】本発明は、雨水および表面水溶脱条件下ならびに日本、スイス、ドイツ、スウェーデン、オランダでの廃棄物調節規制で定義される規定水抽出試験条件下および脱イオン水による廃棄物の逐次溶脱に関するアメリカ原子力標準（American Nuclear Standards）下での重金属の溶脱性を減少する方法を提供する。従来技術の添加剤および混合物では．雨水および水溶脱条件を重視せず．ＴＣＬＰの埋め立て地溶脱条件下での金属の溶脱性を減少させることにのみ注目してきた。ＴＣＬＰ廃棄物安定化について特許された多くの方法は、水溶脱環境に曝された場合．鉛などの両性金属の溶脱可能性の増加を引き起こしたり、土壌または処理された廃棄物中の酸度レベルまたはアルカリ度レベルを．開放された水溶脱環境中でさらされる廃棄物の水環境への溶脱または有害な影響を生じる程度まで増加させる。簡単に説明すると．ＴＣＬＰ試験レベルのみで処理することにより、多くの処理方法は．安定化した廃棄物の現実世界の溶脱条件を割り出しているが、それはもともと未処理の廃棄物特性よりなんら優れていない。しばしば、設計者は、すべての取り扱い条件下で廃棄物のあらゆる危険可能性を考慮せずに、コストおよびＴＣＬＰ基準のみに基づいて安定化方法を選択してきた。本発明は．廃棄物中の金属の溶脱が水溶脱条件下でどのように影響されるかを考慮することにより．重金属．特に鉛、ＡｓおよびＣｄの溶脱を減少する方法を提供する。

【００２０】本発明の使用に好適なフォスフェート源は．リン酸、リン酸塩、P_2O_5、それらの組み合わせおよびリン酸．リン酸塩および／またはP_2O_5に加えて１以上の非フォスフェート成分を含有する組成物を含むが．これらに限定されない。かかる１以上の非フォスフェート成分を含有する好適な組成物の例は、三重過リン酸石灰（ＴＳＰ）、過リン酸塩、一過リン酸石灰（ＳＳＰ）、リン酸．リン灰土．グリーンリン酸、琥珀リン酸．およびリン酸および一般的には硝酸および／または硫酸を含有する．アルミニウムの化学みがきまたは化学仕上げから得られるリン酸共生成物の溶液を含む。好適なリン酸は、オルトリン酸．次リン酸．メタリン酸およびピロリン酸を含む。リン酸塩は、例えば、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム．リン酸水素二ナト

リウム、リン酸三ナトリウムおよびそれらの組み合わせを含む。土壌または廃棄物に適用するフォスフェートの量は、重金属（例えば、鉛）汚染の程度によるだろう。該量は、当業者により水溶脱試験を用いて存在する溶脱可能な鉛または他の重金属のレベルを決定することで直ぐに確かめることができる。一般に、安定化されている固体廃棄物に対するフォスフェートの重量パーセントは、０．１％～１０％の範囲であり得、固体廃棄物に対する還元剤の重量パーセントは、０．５％～２０％の範囲であり得る。好ましい態様において、約０．５重量％のフォスフェート（例えば、ＴＳＰ）は、鉛ついてのほとんどの水溶脱試験を通過するのに十分である。選ばれたフォスフェートのグレードにより、フォスフェートは、自然に生じる鉄複合体などの自然にある砒素および／またはカドミウム沈殿剤を含有してもよい。この例において、物理的に砒素および／またはカドミウム沈殿剤を添加する必要はないかもしれない。砒素および／またはカドミウム汚染物の存在は、フォスフェートに自然に含有される砒素および／またはカドミウム沈殿剤の存在により中和され得る。

【００２１】フォスフェートは、単独でまたはシリケート、硫化物、石灰および酸化物等の他の沈殿剤と組み合わせて使用して、鉛に加えて、カドミウム、水銀、砒素および亜鉛などの他の重金属を安定化させることができる。

【００２２】不溶性砒素またはカドミウム沈殿剤を形成し得るあらゆる沈殿剤が、本明細書で使用することができ、容易に当業者に理解される。重金属含有固体廃棄物または材料を沈殿剤と接触させ、水溶脱試験を用いて溶脱の度合いを測定することにより沈殿剤の量を決定する。好適なＡｓおよび／またはＣｄ沈殿剤の例は、硫酸第二鉄、硫化鉄、ポリフェリックサルフェート、ポリフェリックスルフィドおよびポルトランドセメントを含むが、これらに限定されない。沈殿剤の目的は、砒素および／またはカドミウムの水不溶性複合体／沈殿物を形成することである。したがって、この沈殿複合化剤の土壌または廃棄物への添加量は、水不溶性沈殿物／複合体の形成を経て、Ａｓおよび／またはＣｄの溶脱を最大限に許容される規制レベル以内、例えば、日本水溶脱試験では１０ｐｐｂ未満に減少するのに適した量であるべきである。Ａｓおよび／またはＣｄ沈殿剤の量も、鉄含有沈殿剤を用いる場合には、廃棄物中に存在するまたは沈殿剤中に存在する鉄含量に依存するだろう。例えば、ポルトランドセメントは硫酸第二鉄または硫化鉄より含まれる鉄が少なく、従ってより多くが必要とされるだろう。鉄含有複合化剤の好ましい量は、モル基準でフォスフェートの量、例えば、フォスフェート荷重に対して約１重量％～約１０重量％に等しいかまたはそれより少ないだろう。処理されるべき廃棄物または材料が鉄または、Ａｓおよび／またはＣｄを沈殿することが知られた他の剤を含有するのであれば、ＡｓまたはＣｄ沈殿を全く使用する必要はないかもしれない。したがって、廃棄物または材料中に含有される重金属を安定化する最適の方法を確実にするために、フォスフェート処理前に材料または廃棄物の金属含量のベースライン測定を確立する必要がある。

【００２３】本明細書において、汚染された廃棄物または材料は、水溶脱条件下で溶脱し得る重金属（類）を含むあらゆる固形物を包含することを意図する。ここで、水溶脱条件とは、天然の手段（例えば、雨水または地上水）による重金属（類）を含有する廃棄物または材料、あるいは模擬水溶脱条件（例えば、上記に例示されたような規定された水溶脱試験）からの重金属（類）の溶解を意味すると定義する。

【００２４】ここで、材料または廃棄物の安定化とは、重金属を含む材料または廃棄物からの重金属、特に鉛の溶脱性を低減させることとして定義され、材料または廃棄物における水溶脱試験の実施により決定される。重金属を含む材料は廃棄物である必要がなく、その中で重金属を安定化させることが望ましい重金属を含むあらゆる材料であってもよいことがわかるであろう。その材料は最終的に廃棄物になり得る。本発明の方法による安定化に好適な廃棄物としては、一般的には、廃棄物流中の固形物（例えば、通常、廃棄処理される、工業的プロセスからの液状または乾燥状の材料）、廃棄物の堆積物、廃棄物から別の廃棄物へさらに処理される材料が含まれる。廃棄物流中において、固形状の廃棄物は、任意に、液体または気体に混入しても良い。本発明の方法によって安定化され得る廃棄物には、天然の溶脱、流去水、蒸留水による抽出、酢酸による逐次抽出、TLCP、および／またはクエン酸による溶脱若しくは抽出に供したときに重金属を溶脱し得る、種々のタイプの廃棄物材料が含まれる。このような重金属が溶脱し得る廃棄物の例としては、例えば、針金の切断くず、自動シュレッダーの切断くず、電気めっき処理に由来のスラッジ、都市スラッジ、サンドブラストの廃棄物、電気放電集塵機、クーポラ金属炉、土壌（例えば、小銃射撃場の汚れ、都市スラッジ、固形廃棄物、下水スラッジ、鋳物砂）、開放された工業用地、廃棄物の堆積物、廃棄物貯蔵室、廃棄物モノフィルズ、埋め立て、廃棄物焼却灰（例えば、集塵灰またはフィルター灰）、精錬灰、浮遊灰（例えば、製鉄くず浮遊灰）がある。

【００２５】廃棄物材料が廃棄物焼却集塵灰若しくはフィルター灰、精錬灰、製鉄くず浮遊灰、または酸性ガスのコントロールのために酸化カルシウムの添加により、アルカリ性である廃棄物材料であるのなら、フォスフェートなどの重金属沈殿剤を酸の形態で選択して、水溶脱条件下での廃棄物の高いｐＨを下げることができる。逆に言えば、酸性の廃棄物にドロマイト性石灰、酸化マグネシウム等のアルカリ緩衝剤を添加し、安定化された廃

棄物が低ｐＨ条件下で溶脱するカドミウム、鉛等の塩基性金属の水溶を回避する水溶脱条件下で充分なアルカリ度を有していることを確かめてもよい。

【００２６】強度の物理的基準または凝集の特性が、沈殿添加剤のみでは適合しないなら、ポルトランドセメント（ＰＣ）を添加し、廃棄物微粒子をセメント状に凝集させたり、あるいは廃棄物マトリックスを固めることができる。セメントを添加すれば、安定化された廃棄物の試験結果全体を低減させるのに有益であることを明らかにする溶脱を抑制する条件も与えられるが、ポルトランドセメントや他の石灰試薬を用い、水におけるｐＨが約１０．５を超える程度において、酸化カルシウムの使用と生成する水酸化物の濃縮がＰｂ等の両性金属の溶脱を引き起こさないことを確かめる場合には、多大な注意を払わなければならない。

【００２７】該フォスフェートならびにＡｓおよび／またはＣｄ沈殿剤は、該材料または廃棄物に、別々に、同時に．組合せて．連続的に．間欠的に．または他のどのような順番もしくは順序のいずれでも添加することができる。該フォスフェートおよび／または沈殿剤は．水溶液またはスラリー状で固体で、該材料または廃棄物に添加することができることもわかる。さらに、該フォスフェートおよび沈殿剤は、混合せずに．あるいは任意に混合して該材料または廃棄物と接触させることができる。

【００２８】この方法においては、該フォスフェートおよび沈殿剤は．廃棄物が生成している際に用いたり、廃棄物流に含まれている廃棄物に用いたり、および／または廃棄物の堆積物に蓄えられた廃棄物に用いることができる。１つの態様において．フォスフェートおよび沈殿剤は．鉛を含む廃棄物が生じる前に．重金属を含む廃棄物源に添加する。例えば．フォスフェートおよび沈殿剤は．銅線を切断する前に．該銅線の絶縁体にスプレー、塗布．添加、混合したり．あるいは接触させ、それによって安定化した重金属を含む廃棄物をつくることができる。

【００２９】もう１つの態様において．フォスフェートおよび沈殿剤を該材料または廃棄物をつくる装置に塗布する。例えば．フォスフェートおよび沈殿剤は．操作前あるいは操作中に、断線装置にスプレー、塗布したり、あるいは接触させることができる。これは、重金属（類）をインサイトまたはインラインで安定化させることができる。

【００３０】さらにもう１つの態様において、フォスフェートおよび沈殿剤は、一般に、廃棄物流の自由流れを制限させずに．廃棄物流に含まれる廃棄物と接触させる。例えば、フォスフェートおよび沈殿剤は、自由流れの廃棄物流中にある廃棄物上またはその中に、注入、スプレー、塗布または他の適当な手段により導入することができる。あるいは、フォスフェートおよび沈殿剤は、廃棄物流中の廃棄物を導入および／または輸送する装置に塗布することができる。例えば、装置の操作前またはその操作の際に．フォスフェートおよび沈殿剤をスクリューコンベアなどの断線の廃棄物の搬送装置に．スプレー．塗布したり．あるいは接触させることができる。さらに．焼却炉のユニットに対しては．サイクロン分離装置．ボルテックス分離装置などの燃焼ガスから固体を分離するための気体／固体分離装置に．フォスフェートおよび沈殿剤をスプレー、塗布したり．あるいは接触させ．それにより．固体の廃棄物を気体の不用な生成物から分離しながら．該固体の廃棄物を処理することができる。

【００３１】さらなる態様において．フォスフェートおよび沈殿剤を廃棄物の堆積物に含まれている廃棄物と接触させることができる。一般的には．フォスフェートおよび沈殿剤は．廃棄物の堆積物の表面に添加する。任意に．該フォスフェートおよび沈殿剤を廃棄物の堆積物中に導入する。該フォスフェートおよび沈殿剤を廃棄物の堆積物中に導入する好適な手段には．例えば、表面または表層のすき起こしおよび／または灌漑をし、水をスプレーしたり、あるいは水を注入することが含まれる。すき起こしで混合するのなら．該フォスフェートおよび沈殿剤は、通常．約１～３フィートの深さで廃棄物の堆積物中に混入する。

【００３２】

【実施例】次に．本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが．本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【００３３】実施例１

種々の工業的作業で得られた鉛で汚染された土壌を含む１４８区画（１００フィート×１００フィート）に粉砕された三重過リン酸石灰（０．５重量%）をすき込んだ。次に、その土壌を日本の水溶脱試験に供し．鉛、砒素およびカドミウムのレベルを測定し．フォスフェートを添加する前に測定した基準測定値と比較した。フォスフェートで処理した土壌は．鉛の溶脱試験に合格したが．区画の６６％しか砒素の水溶脱試験に合格しなかった。日本において許容される砒素のレベルは、１０ｐｐｂ未満である。砒素の水溶脱試験に合格しなかった区画のサンプルには．砒素が約１３～約１５ｐｐｂ含まれていた。フォスフェートの添加前には．砒素およびカドミウムが検出されるレベルにはなかった。フォスフェートを添加した後．カドミウムのレベルが増したが．規定値を超えなかった。

【００３４】実施例２

表１は、種々の廃棄物処理地で得られた固体廃棄物のサンプルを用いた処理能力の研究、およびＴＳＰ．ＳＳＰ．共生したリン酸溶液（ＣＯＰ）．ＭＧＯ、シリケート．サルフェート、スルフィド、およびドロマイト石灰の単独または組み合わせあるいはクロム還元剤である硫酸第一鉄（ＦＳ）との組合せなどの重金属沈殿剤の添加

による、対応する前記廃棄物の溶脱能の低減で得られた水溶脱試験データの編集を示す。ある沈澱剤の組合せ、特にフォスフェートとシリケートは．Ｐｂの溶解性を制御するのに非常に効果的であることがわかった。ある固体廃棄物に対しては、固体廃棄物に対する重金属の沈澱＊剤および還元剤の好適な比は、水質規制試験の手続きおよび水分野における溶脱条件の評価のもとで実験によって決まるであろう。

【００３５】

【表１】

試料	水 (ppm) Pb - Cd - Cr^{+6} - pH	TCLP (ppm) Pb
集塵灰	186 - 0.06 - ND - 12.1	56.0
A (5% TSP)	54.2 - ND - ND - 12.4	24.5
B (5% COP)	12.8 - ND - ND - 10.7	5.8
C (10% PC)	156.9 - ND- ND - 12.6	4.6
D (2% NS)	42.8 - ND - ND - 12.3	23.6
A + C	35.0 - ND- ND - 12.5	1.3
A + D	4.9 - ND - ND - 12.1	26
B + D	2.2 - ND - ND - 10.9	4.7
精錬灰	32.6 - NT - NT - 10.3	39.7
A (2% TSP)	4.2 - NT - NT - 10.5	18.3
B (10% PC)	22 - NT - NT - 12.3	4.9
C (2% NS)	4.7 - NT - NT - 11.1	19.9
D (10% CAO)	54.8 - NT - NT - 13.1	3.6
E (2% NAS)	0.4	4.8
小銃射撃場の汚れ	22 - NT - NT - NT	76.8
A (5%TSP)	2.3	NT
B (2% NS)	2.6	NT
A + B	0.01	NT
C (15% CAO)	45.8	4.4
汚染された土壌	21.0 - NT - 61 - 6.7	56
A (3% FS)	18.5 - NT - 12 - 6.3	63
B (1% TSP)	5 - NT - 56 - 7.1	23
C (0.1% NS)	14 - NT - 61 - 8.5	44
A + B	3.2 - NT - 4 - 6.9	14
A + B + C	0.05 - NT - ND - 8.3	7.6

ＮＴ＝試験を行っていない

ＮＤ＝検出されず

【００３６】表１中のデータは、固体廃棄物をＴＳＰ、シリケート、スルフィド．硫酸第一鉄還元剤などの重金属沈澱剤と混合したときに．許容される水溶脱基準が得られることを示している。ある場合には、フォスフェートとシリケートの組合せによる沈澱効果には、重金属の水溶脱が許容されるｐｐｍレベルの溶脱の規制値に低減されることが要求される。ある場合には、ＴＣＬＰに合格するのに好適な方法は．水溶脱のもとでは重金属の制

御に着していないこと、およびＰｂのＴＣＬＰ低減に対するある化学的方法は、水析出法のもとで試験をした鉛の溶脱を増加させるであろうことが示されている。固体廃棄物の各サンプルは、該サンプルを乾燥させ、秤量することにより、ＴＳＰ、珪酸ナトリウム、スルフィド、ドロマイト石灰などの重金属沈殿剤０．１０～１０．０乾燥重量%を各サンプルに添加することにより、そしてこの廃棄物のＣｒ$^{6+}$初期組成に対してＣｒ$^{6+}$還元剤などの硫酸第一鉄０～５．０乾燥重量%を添加することにより、試験のために調製した。

【００３７】６時間日本法、４８時間スイス浸水法などのＴＣＬＰおよび水溶脱試験のもとで測定したとき、Ｃｒ$^{3+}$がフォスフェートのリン灰石に置換され、それにより、Ｃｒの溶解性が低減されているときにも、硫酸第一鉄一水和物（$FeSO_4 \cdot H_2O$）または硫酸第一鉄七水和物（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）と、粉砕された三重過リン酸石灰、またはリン酸、硫酸および硫酸カルシウムを含むグリーン酸フォスフェートなどのカルシウムを含むフォスフェートとの組合せが（ＦｅおよびＡｌ塩と組合せて）Ｃｒ$^{6+}$（６価クロム）をＣｒ$^{3+}$（３価クロム）に還元する効果を有することがわかる。過去の方法では、土壌のＣｒ$^{6+}$を還元するために硫酸第一鉄および石灰が使用されているが（スタンフォース（Stanforth)、アメリカ特許第４，８８９，６４０号、第４，９５０，４０９号、第５，２０２，０３３号明細書）、非常に安定なＣｒ置換のリン灰石は、未だ製造されていない。硫酸第一鉄が存在すること、特に過剰量で存在することにより、砒素の溶脱を制御するとともに、６価クロムの溶脱を制御することができること、即ち、硫酸第一鉄の還元体により、砒素が沈澱しうることも観察される。

【００３８】

【表２】

ＣＲで汚染された土壌

還元剤	六価クロム	総クロム (ppm) TCLP
$FeSO_4 \cdot H_2O$ 1%	16.0	66.5
$FeSO_4 \cdot H_2O$ 5%	<0.05 ND	16.0
$FeSO_4$ (5) + CaO (1)	ND	6.5
$FeSO_4$ (5) + TSPP (1)	ND	0.35
$FeSO_4$ (1) + TSPP (1)	ND	0.10
$FeSO_4$ + HP_3 (1)	ND	ND

【００３９】本発明は、特に、その好ましい態様に関して示し、述べてきたが、請求の範囲に定義された発明の精神および範囲から逸脱せずに形態および詳細において当業者が種々の変更をすることができることが理解されるであろう。

【００４０】

【発明の効果】本発明によれば、水溶脱試験下で試験をしたときに重金属を含む固体廃棄物または材料から溶脱する、有害でなく、還元された重金属を製造することができる。さらに、本発明によれば、自然の又は模擬水溶脱条件下で試験した場合に廃棄物が重金属を溶脱せず、非有害物として分類され得るように、重金属で汚染された固体廃棄物における重金属、特に鉛、ＡｓおよびＣｄの溶脱を減少させることができる。

K:\ACARROLL\DOCS\KEF\9901AM Japan\apl
WP7
AOC/bjn
08/16/99

METHOD FOR TREATMENT OF SOLID WASTE TO REDUCE WATER LEACHING POTENTIAL

BACKGROUND OF THE INVENTION

Over the past twenty years, the potential dangers of heavy metal bearing and sometimes hazardous waste, and in particular, heavy metals such as lead, arsenic, chromium, copper, cadmium and zinc have been the subject of community pressure, public awareness and ever stricter regulatory control in order to reduce or eliminate the dangers to people directly and to the surrounding environment.

The leaching of heavy metals, and lead particularly, into groundwater is a grave concern because of the danger that the drinking water supplies and the environment will become contaminated. The leaching of heavy metals from most soil and wastes results from their solubilization into rainwater or surface waters; not necessarily from leaching from a solid waste landfill leaching environment as waste regulations in United States consider.

Solid wastes are classified as hazardous by the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) pursuant to 40 C.F.R. Part 261. Any solid waste can be defined as hazardous either because it is "listed" in 40 C.F.R., Part 261 Subpart D or because it exhibits one or more of the characteristics of a hazardous waste as defined at Part 261, Subpart C. These characteristics are: (1) ignitability, (2) corrosivity, (3) reactivity, and (4) toxicity. 40 C.F.R., Part 261.24(a), contains a list of contaminants and their associated maximum allowable concentrations. If a contaminant, such as lead, exceeds its maximum allowable concentration, when tested using the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) analysis as specified at 40 C.F.R. Part 261 Appendix 2, then the material is classified as hazardous. The TCLP test uses a dilute acetic acid either in deionized water, TCLP fluid 2, or in deionized water with a sodium hydroxide buffer TCLP fluid 1, both extracts attempting to simulate the leachate of a decomposing trash landfill in which the hazardous waste being tested for is assumed to be disposed of in and thus subject to the acetic acid leaching condition. Waste containing leachable lead (Pb) is currently classified as hazardous waste due to the toxicity characteristic, if the level of lead extracted in a TCLP analysis is above 5.0 milligrams per liter (mg/L) or parts per millions (ppm). The TCLP test is designed to simulate a worst case leaching situation, that is leaching conditions which would typically be found in the interior of an actively degrading municipal landfill. Such landfills normally are slightly acidic with a pH of approximately 5±0.5.

Additionally, U.S. EPA land disposal regulations (LDR) prohibit the land disposal of solid wastes which leach in excess of these maximum allowable concentrations upon performance of the TCLP analysis. The land disposal regulations require that these wastes are treated until the heavy metals do not leach from the solid waste at levels above the maximum allowable concentrations prior to placement in a surface impoundment, waste pile, landfill or other land disposal unit as defined in 40 C.F.R. 260.10 Most recent LDR levels for Pb TCLP are 0.75 parts per million (ppm) and Cd is 0.11 ppm.

In addition, various states also have promulgated regulations which place special disposal requirements on solid waste which do not leach at concentrations that exceed the TCLP criteria but do leach above certain other criteria or under different leaching conditions. For example, the State of Texas classifies solid wastes which leach lead between 1.5 mg/L and 5.0 mg/L under the TCLP analysis as a non-hazardous, Class 1 solid waste. Special disposal requirements are placed on these wastes which are more costly than if the TCLP results are less than the 1.5 mg/L. Therefore, the goal of solid waste treatment can often be to obtain TCLP leaching results much lower than the hazardous criteria of 5.0 mg/L as tested under these landfill leaching conditions.

U.S. Patent No. 5,202,033 describes an *in-situ* method for decreasing heavy metal TCLP leaching from solid waste using a combination of solid waste additives and additional pH controlling agents from the source of phosphate, carbonate and sulfates.

U.S. Patent No. 5,037,479 discloses a method for treating highly hazardous waste containing unacceptable levels of TCLP leachable metals such as lead by mixing the solid waste with a buffering agent selected from the group consisting of magnesium oxide, magnesium hydroxide, reactive calcium carbonates and reactive magnesium carbonates with an additional agent which is either an acid or salt containing an anion from the group consisting of Triple Superphosphate (TSP), ammonium phosphate, diammonium phosphate, phosphoric acid, boric acid and metallic iron.

U.S. Patent No. 4,889,640 discloses a method and mixture from treating TCLP hazardous waste, including lead, by mixing the solid waste with an agent selected from the group consisting of reactive calcium carbonate, reactive magnesium carbonate and reactive calcium magnesium carbonate.

U.S. Patent No. 4,652,381 discloses a process for treating industrial waste water contaminated with battery plant waste, such as sulfuric acid and heavy metals by treating the waste waster with calcium carbonate, calcium sulfate, calcium hydroxide to complete a separation of the heavy metals. However, this is not for use in a solid waste situation.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention is based upon the discovery by Applicant that treatment of lead contaminated soil with a phosphate can reduce the leachability of lead, under natural conditions or simulated water leaching tests, to levels that are permissible by waste regulations. Surprisingly, although the phosphate treated soil passed a water leaching test for lead, a significant number of soil samples failed the same water leaching test for arsenic (as) and/or cadmium (Cd). It was discovered by Applicant that failure of the water leaching test for As and Cd was attributable to the addition of these heavy metals as naturally occurring contaminants in the phosphate. Thus, use of phosphate, containing naturally occurring heavy metals such as As and Cd, alone to reduce lead leaching can cause levels of As and Cd to rise over maximum allowable concentrations dictated by state and/or national environmental regulations. Such contamination has not heretofore been appreciated by those in the industry and thus the problem to be solved and its solutions described herein are novel discoveries of Applicant.

In view of the problem, there are several solutions, some of which are economically burdensome. Industrial, technical and agricultural grade phosphates are economically the only feasible sources of phosphates, particularly for large waste sites. It is therefore essential to provide a method for compensating for other heavy metals, particularly As and Cd that are naturally present in these phosphate forms. The invention described herein allows for such compensation caused by contaminating levels of As and Cd. An alternative approach would be to use sources of phosphate that are essentially free of heavy metals, such as bone phosphate, dicalcium phosphate, food grade phosphoric acid and non-acidulated phosphate rock. The problem of As and Cd contamination of the waste is altogether eliminated by the use of food grade phosphoric acid (As and Cd have been removed) or non-acidulated phosphate rock (As and Cd not leachable) but the cost of their use may be economically prohibitive, especially on large scale waste sites.

Accordingly, this invention relates to the treatment of heavy metal contaminated wastes or materials, including soils and solids, that are subject to water leaching under natural conditions or simulated water leaching tests such as the Japan water leach test, Swiss sequential water leach test and ANSI 16.1 sequential deionized water leach test. The invention pertains to a method for reducing leaching of heavy metals, particularly lead, As and Cd, in solid wastes contaminated with heavy metals, such that the waste when tested under natural or simulated water leaching conditions will not leach the heavy metal(s) and can be classified as non-hazardous. The method comprises contacting a heavy metal containing material or waste with a phosphate and an arsenic or cadmium precipitating agent to render the heavy metals including As and Cd less soluble than the heavy metals originally in the material or waste, as determined by a water leaching test performed on the material or waste. In preferred embodiments, the phosphate is Triple Superphosphate and the precipitating agent comprises an iron source, for example polyferric sulfate, ferric sulfate, sulfides or Portland cement. The combination of phosphate and As and/or Cd precipitating agent allows for the correction of trace amounts of As and/or Cd that are naturally present in the phosphate, by causing leachable As and Cd to form water insoluble precipitates that are not leachable under water leaching tests.

In another embodiment, reduction of cadmium leaching can be augmented by using a combination of phosphate, As or Cd precipitating agent and buffering compound to adjust the pH of the waste or material to between about pH 9 to about pH 10. Suitable buffering agents include lime and magnesium oxide, among others know to those in the industry.

The present invention reduces the leachability potential of heavy metals such as lead, arsenic, cadmium, copper and zinc under water leaching conditions, thus assuring safe management of stabilized wastes subject to water, rainwater or surface leaching conditions, either during storage, transport, reuse or disposal and also considers the end-product of stabilization as to stability and safety. The invention is particularly useful for reducing leaching of heavy metals under non-landfill conditions such as open industrial sites, waste storage cells, waste piles, waste monofills and under regulatory tests which attempt to simulate water leaching for determination of hazardousness of any given soil, material or waste.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention involves the treatment of solid waste to reduce its leachability under water leaching procedures by the addition and mixing with a treatment additive chosen by considering (1) the chemical and physical regulatory criteria; (2) the physical characteristics of the waste itself, e.g., particle size distribution, organic content and clay content; and (3) the wastes ability to reduce metals leachability and the desired regulatory or water leaching levels.

The present invention provides a method for reducing the leachability of heavy metals under rainwater and surface water leaching conditions as well as under regulatory water extraction test conditions as defined by waste control regulations in

Japan, Switzerland, Germany, Sweden, The Netherlands and under American Nuclear Standards for sequential leaching of wastes by deionized water. Prior art additives and mixtures have focused only on reducing the leachability of the metals under TCLP landfill leaching conditions without regard to rainwater and water leaching conditions. Many methods patented for TCLP waste stabilization cause increases of leaching potential for amphoteric metals such as lead when exposed to water leaching environments or cause increases of acidity or alkalinity levels in the soil or waste treated to a degree which results in water environment leaching or adverse impacts of waste exposure in the open water leaching environment. Simply put, by treating to TCLP test levels only, many treatment methods create a real-world leaching condition of stabilized waste which is no better than the original untreated waste character. Often designers have selected stabilization recipes according to cost and TCLP criteria only without giving consideration to the overall risk potentials of the waste under all handling conditions. The present invention provides methods for reducing leaching of heavy metals, particularly lead, As and Cd, by taking into consideration how the leaching of metal in waste is impacted under water leaching conditions.

Phosphate sources suitable for use in the present invention include, but are not limited to phosphoric acids, salts of phosphoric acids, P_2O_5 , combinations thereof and compositions containing one or more non-phosphate components in addition to phosphoric acid(s), phosphoric acid salt(s) and/or P_2O_5. Examples of such suitable compositions, containing one or more non-phosphate components, include Triple Superphosphate (TSP), superphosphate, single superphosphate (SSP), phosphoric acid, phosphate rock, green phosphoric acid, amber phosphoric acid and phosphoric acid co-product solution resulting from the chemical polishing or finishing of aluminum, which includes phosphoric acid and typically nitric acid and/or sulfuric acid. Suitable phosphoric acids include orthophosphoric acid, hypophosphoric acid, metaphosphoric acid and pyrophosphoric acid. Salts of phosphoric acids include, for instance, monoammonium phosphate, diammonium phosphate, disodium hydrogen phosphate, trisodium phosphate and combinations thereof. The amount of phosphate applied to the soil or waste will depend upon the degree of heavy metal (e.g. lead) contamination. The amount can be readily ascertained by the skilled artisan using a water leaching test to determine the level of leachable lead or other heavy metal present. In general the percentage by weight of the phosphate to the solid waste being stabilized can range from 0.1% to 10% and the percentage by weight of the reducing agent to the solid waste can range from 0.5% to 20%. In a preferred embodiment, about 0.5% by weight phosphate (e.g., TSP) is adequate to pass most water leaching tests for lead. Depending upon the grade of phosphate chosen, the phosphate may contain naturally occurring arsenic and/or cadmium precipitating agent, such as naturally occurring ferric complexes. In this instance, it may not be necessary to physically add the arsenic and/or cadmium precipitating agent. The presence of arsenic and/or cadmium contaminants can be corrected for by the presence of the arsenic and/or cadmium precipitating agent naturally contained in the phosphate.

The phosphate can be used singly or in combination with other precipitating agents such as silicates, sulfides, lime and oxides to stabilize other heavy metals in addition to lead, such as cadmium, mercury, arsenic and zinc.

Any precipitating agent that can form insoluble arsenic or cadmium precipitates can be used herein and are readily known to the skilled artisan. The amount of precipitating agent is determined by contacting the heavy metal containing solid waste or material with a precipitating agent and determining the degree of leaching using a water leaching test. Examples of suitable As and/or Cd precipitating agents include, but are not limited to, ferric sulfate, ferric sulfide, polyferric sulfate, polyferric sulfide and Portland cement. The purpose of the precipitating agent is to form a water insoluble complex/precipitate of arsenic and/or cadmium. Thus, the amount of this precipitating complexing agent added to the soil or waste should be that which is suitable to reduce the leaching of As and/or Cd to within maximum permissible regulatory levels, e.g., less than 10 ppb for the Japan water leaching test, through the formation of water insoluble precipitates/complexes. The amount of As and/or Cd precipitating agent will also depend upon the iron content present in the waste or present in the precipitating agent if using an iron-containing precipitating agent. For example, Portland cement contains less iron than ferric sulfate or sulfide and thus more will be required. A preferred amount of iron-containing complexing agent will be equal to or less than the amount of phosphate on a molar basis, e.g., from about 1% to about 10% by weight relative to the phosphate loading. It may not be necessary to use an As or Cd precipitating altogether if the waste or material to be treated contains iron or other agents know to precipitate As and/or Cd. Thus, it is necessary to establish a baseline measurement of the metal content of the material or waste prior to phosphate treatment to ascertain the optimum method for stabilizing heavy metal contained in the waste or material.

Contaminated waste or material is intended herein to embrace any solid containing heavy metal(s) that are leachable under water leaching conditions. Water leaching conditions are defined herein to mean the solubilization of heavy metal(s) from the waste or material containing the heavy metal(s) by natural means (e.g., rainwater or surface waters) or simulated water leaching conditions (e.g., regulatory water leaching tests such as for example those listed above).

Material or waste stabilization is herein defined as reducing the leaching of heavy metal, particularly lead, from a heavy metal bearing material or waste, as determined by performing a water leaching test in the material or waste. It should be recognized that the heavy metal bearing material need not be a waste but can be any material containing heavy metal in which it is desirable to stabilize the heavy metal therein. The material can ultimately become waste. Wastes suitable for stabilization, according to the method of the invention, typically include solids in waste streams (e.g., a material in liquid or dry form from industrial processing that is commonly subjected to waste disposal), waste piles and material that will be further processed from one waste form to another. In a waste stream, the solid waste can optionally be entrained in a liquid or a gas. Wastes stabilizable by the methods of this invention include various types of waste materials from which heavy metals can leach when subject to natural leaching, runoff, distilled water extraction, sequential extraction acetic acid, TCLP and/or citric acid leaching or extraction. Examples of such heavy metal leachable wastes include for instance, wire chop waste, auto shredder fluff, sludges from electroplating processes, municipal sludge, sand blast waste, arc dust collectors, cupola metal furnaces, soils (e.g., rifle range dirt, municipal sludge, solid waste, sewage sludge, foundary sand), open industrial sites, waste piles, waste storage cells, waste monofills, landfills, refuse incinerator ash (e.g., scrubber or filter ash), smelter ash, fly ash (e.g., steel dust flyash).

If the waste material is a refuse incinerator scrubber or filter ash, smelter ash, steel dust flyash or waste material which is alkaline in nature due to addition of calcium oxides for acid gas control, then heavy metal precipitating agents such as phosphates may be selected in an acid form to reduce the high pH of the waste under the water leaching condition. Conversely, acid wastes may be applied with alkaline buffering agents such as dolomitic lime or magnesium oxides to assure that the stabilized waste has sufficient alkalinity under water leaching conditions to avoid water solubility of base metals such as cadmium and leach which leach at low pH conditions.

If a physical criteria of strength or agglomerate character cannot be met with the precipitating additive alone, then Portland Cement (PC) can be added to provide the cementatious agglomeration of waste fine particles or cementing of the waste matrix. The addition of cement would also provide leaching inhibiting conditions that may prove beneficial in reducing the overall stabilized waste test results, yet great care must be taken when using Portland cement or other lime reagents to assure that the calcium oxide availability and resulting hydroxide concentration does not induce water leaching of amphoteric metals such as Pb at pH levels in water of above about 10.5.

It is understood that the phosphate and the As and/or Cd precipitating agent can be added to the material or waste either separately, concurrently, in combination, sequentially, intermittently, or in any other sequence or order. It is also understood that the phosphate and/or precipitating agent can be added to the material or waste as solids, in aqueous solution or in a slurry. Furthermore, the phosphate and precipitating agent can be contacted with the material or waste without mixing, or optionally, with mixing.

In this method, the phosphate and precipitating agent can be applied during waste generation, applied to waste contained in a waste stream and/or applied to waste stored in a waste pile. In one embodiment, a phosphate and precipitating agent are added to the source of a heavy metal bearing waste prior to generating said lead bearing waste. For example, phosphate and precipitating agent can be sprayed, coated, added, mixed or otherwise contacted with copper wire insulation before chopping the copper wire, thereby producing a stabilized heavy metal bearing waste.

In another embodiment, phosphate and precipitating agent are coated onto equipment which produces the material or waste. For example, phosphate and precipitating agent can be sprayed, coated or otherwise contacted with wire chopping equipment, prior to, or during operation. This enables one to stabilize the heavy metal(s) in-situ or in-line.

In yet another embodiment, phosphate and precipitating agent are contacted with waste contained in a waste stream, typically without restricting the free flow of the waste stream. For example, phosphate and precipitating agent can be directed onto or into waste in a free flowing waste stream by injection, spraying, coating or other suitable means. Alternatively, phosphate and precipitating agent can be coated onto equipment which directs and/or transports waste in a waste stream. For example, phosphate and precipitating agent can be sprayed, coated or otherwise contacted with equipment for conveying wire chop waste, such as a screw conveyor, prior to or during equipment operation. Further, for incinerator units, a phosphate and precipitating agent can be sprayed, coated or otherwise contacted with gas/solid separators, for separating solids from combustion gases, such as cyclone separators or vortex separators, thereby treating the solid waste while separating the solid waste from the gaseous waste product.

In a further embodiment, phosphate and precipitating agent can be contacted with waste contained in a waste pile. Typically, the phosphate and precipitating agent are added to the surface of the waste pile. Optionally, the phosphate and the precipitating agent are directed into the waste pile. Suitable means for directing the phosphate and precipitating agent into the waste pile include, for instance, tilling and/or irrigation with surface or subsurface water sprays or water injection. If mixing through tilling, the phosphate and precipitating agent are usually mixed into the waste pile to a depth of about one to three feet.

The invention is further illustrated by the following examples which are not intended to be limiting in any way:

EXAMPLES

Example 1

Pulverized Triple Superphosphate (0.5% by weight) was tilled into 148 cells (100 ft x 100 ft) containing lead contaminated soil obtained from various industrial operations. The soil was then subjected to the Japanese water leaching test and the levels of lead, arsenic and cadmium were measured and compared to baseline measurements taken prior to the phosphate addition. The phosphate treated soil passed the leaching test for lead, but only 66% of the cells passed the water leaching test for arsenic. The level of arsenic permissible in Japan is less than 10 parts per billion (ppb). Cell samples that failed the water leaching test for arsenic contained from about 13 to about 15 ppb arsenic. There were no detectable levels of arsenic and cadmium prior to phosphate addition. After phosphate addition, cadmium levels increased but did not exceed the regulatory limits.

Example 2

Table 1 shows the compilation of water leach test data obtained in a treat ability study using samples of solid wastes obtained at various waste disposal sites, and corresponding reduction of leaching potential from said wastes by the addition of heavy metal precipitating agents such as TSP, SSP, Coproduct phosphoric acid solution (COP), MGO, silicate, sulfates, sulfides, and dolomitic lime either alone or in combination or with the chromium reducing agent Ferrous Sulfate (FS). Certain combinations of precipitating agents, in particular phosphates and silicates, were found highly effective at controlling Pb solubility. For a specific solid waste, the appropriate ratio of heavy metal precipitating and reducing agents to solid waste may be arrived at by experimentation under evaluation of both the water regulatory test procedures and water field leaching conditions.

TABLE 1

SAMPLE	Water (ppm) Pb - Cd - Cr^{+6} - pH	TCLP (ppm) Pb
Scrubber Ash	**186 - 0.06 - ND - 12.1**	**56.0**
A (5% TSP)	54.2 - ND - ND - 12.4	24.5
B (5% COP)	12.8 - ND - ND - 10.7	5.8
C (10% PC)	156.9 - ND- ND - 12.6	4.6
D (2% NS)	42.8 - ND - ND - 12.3	23.6
A + C	35.0 - ND- ND - 12.5	1.3
A + D	4.9 - ND - ND - 12.1	26
B + D	2.2 - ND - ND - 10.9	4.7
Smelter Ash	**32.6 - NT - NT - 10.3**	**39.7**
A (2% TSP)	4.2 - NT - NT - 10.5	18.3
B (10% PC)	22 - NT - NT - 12.3	4.9
C (2% NS)	4.7 - NT - NT - 11.1	19.9
D (10% CAO)	54.8 - NT - NT - 13.1	3.6
E (2% NAS)	0.4	4.8
Rifle Range Dirt	**22 - NT - NT - NT**	**76.8**
A (5% TSP)	2.3	NT
B (2% NS)	2.6	NT
A + B	0.01	NT
C (15% CAO)	45.8	4.4
Soil Contaminated	**21.0 - NT - 61 - 6.7**	**56**
A (3% FS)	18.5 - NT - 12 - 6.3	63
B (1% TSP)	5 - NT - 56 - 7.1	23
C (0.1% NS)	14 - NT - 61 - 8.5	44
A + B	3.2 - NT - 4 - 6.9	14
A + B + C	0.05 - NT - ND - 8.3	7.6

NT = not tested
ND = not detected

The data in Table 1 discloses that acceptable water leaching criteria were obtained when solid waste is mixed with heavy metal precipitating agents such as TSP, silicate, sulfides and ferrous sulfate reducing agents. In some cases the combined precipitating effect of phosphate and silicate were required to lower the water leaching of heavy metals to allowable regulatory leaching ppm levels. In several cases it has been shown that the recipe suitable for TCLP passage was not suited for control of heavy metals under water leaching and that some chemical recipes for TCLP reduction of Pb can increase the leaching of lead tested under a water extraction method. Each sample of solid waste was prepared for testing by drying and weighing the sample, by adding between 0.10 and 10.0 percent by dry weight of heavy metal precipitating agents such as TSP, sodium silicate, sulfides, dolomitic lime to each sample, and by adding between 0 percent to 5.0 percent by dry weight of Ferrous Sulfate as a Cr^{+6} reducing agent depending on the wastes Cr^{+6} initial composition.

It has been found that a combination of ferrous sulfate monohydrate ($FeSO_4 \circ H_2O$) or ferrous sulfate heptahydrate ($FeSO_4 \circ 7 H_2O$) and calcium bearing phosphates such as pulverized triple superphosphate, or green acid phosphate containing phosphoric acid, sulfuric acid and calcium sulfate (in combination with Fe and Al salts) has the effect of reducing Cr^{+6} (hexavalent chromium) to Cr^{+5} (trivalent chromium) while also substituting Cr^{+3} into a mineral apatite of phosphate and thus reducing Cr solubility, as measured under TCLP and water leach tests such as the 6-hour Japanese method and 48-hour Swiss water method. Past methods have used ferrous sulfates and lime for reduction of Cr^{+6} in soil (Stanforth, U.S. Patent Nos. 4,889,640, 4,950,409, 5,202,033), yet have not produced the highly stable Cr substituted apatite. It has also been observed that the presence of ferrous sulfate, particularly present in excess, can control the leaching of hexavalent chromium as well as controlling leaching of arsenic, i.e. reduced form of ferrous sulfate can precipitate the arsenic.

TABLE 2

SOIL CONTAMINATED WITH CR

Reducing Agents	**Hexavalent Cr**	**Total Cr (ppm) TCLP**
$FeSO_4 \circ H_2O$ 1%	16.0	66.5
$FeSO_4 \circ H_2O$ 5%	<0.05 ND	16.0
$FeSO_4$ (5) + CaO (1)	ND	6.5
$FeSO_4$ (5) + TSPP (1)	ND	0.35
$FeSO_4$ (1) + TSPP (1)	ND	0.10
$FeSO_4$ + HP_3 (1)	ND	ND

While this invention has been particularly shown and described with references to preferred embodiments thereof, it will be understood by those skilled in the art that various changes in form and details may be made therein without departing from the spirit and scope of the invention as defined by the appended claims.

CLAIMS

I claim:

1. A method for producing a non-hazardous and reduced heavy metal leaching from a heavy metal containing solid waste or material as tested under a water leaching test, comprising contacting said waste or material with a phosphate having naturally occurring arsenic and/or cadmium present therein and an arsenic and/or cadmium precipitating agent, under conditions such that the heavy metal and the arsenic and/or cadmium present in the phosphate are precipitated into product that is less soluble than the heavy metal, arsenic and/or cadmium originally in the waste and phosphate, as determined by a water leaching test performed on said waste or material.

2. The method of Claim 1 wherein the phosphate is selected from the group consisting of Triple Superphosphates, superphosphates, phosphoric acid, phosphate rock, waste phosphoric acids, green phosphoric acids, amber phosphoric acids, and Coproduct phosphoric acid and sulfuric acid mixtures derived from aluminum finishing operations.

3. The method of Claim 1 wherein the water leaching test is the Japan, Switzerland, German and ANSI 16.1 water leaching test.

4. The method of Claim 1 wherein the arsenic and/or cadmium precipitating agent is selected from the group consisting of ferric sulfate, ferric sulfide, polyferric sulfate, polyferric sulfide and Portland cement.

5. The method of Claim 1 wherein the phosphate and arsenic and/or cadmium precipitating agent are added to the waste or material separately, concurrently, sequentially or intermittently.

6. The method of Claim 1 wherein the heavy metal containing waste is contained in a waste pile.

7. The method of Claim 1 wherein the phosphate and/or precipitating agent are contacted with the heavy metal containing waste or material by spraying, tilling, mixing or coating.

8. The method of Claim 1 wherein the waste is soil.

9. A method for producing a non-hazardous and reduced heavy metal leaching from a heavy metal containing solid waste or material as tested under a water leaching test, comprising contacting said waste or material with a phosphate that is essentially free of heavy metal (e.g., arsenic and/or cadmium), under conditions such that the heavy metal is precipitated into product that is less soluble than the heavy metal originally in the waste, as determined by a water leaching test performed on said waste or material.

10. The method of Claim 9 wherein the phosphate agent is bone phosphate, dicalcium phosphate, non-acidulated phosphate rock, food grade phosphoric acid or combinations thereof.

METHOD FOR TREATMENT OF SOLID WASTE TO REDUCE WATER LEACHING POTENTIAL

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

This invention provides a method for treatment of heavy metal bearing wastes or materials subject to water leaching tests or water leaching conditions, including soils and solids, by addition of phosphate to reduce heavy metal leaching and arsenic or cadmium precipitating agent to reduce leaching of arsenic and/or cadmium, such that the water leaching potential is inhibited to desired levels. The resultant waste after stabilization of the heavy metals contained in the waste is deemed suitable for reuse or disposal as non-hazardous waste.